

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-164870
(43)Date of publication of application : 10.06.1992

(51)Int.Cl.

C04B 37/02
H05K 1/09

(21)Application number : 02-292670

(71)Applicant : NARUMI CHINA CORP
SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 30.10.1990

(72)Inventor : FUKUDA JUNZO
NAKADA YOSHIKAZU

(54) COPPER CONDUCTOR PASTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title paste improved in adhesiveness, comprising Cu powder, inorganic binder containing glass frit comprising PbO, SiO₂, B₂O₃, CuO and CdO and vehicle.

CONSTITUTION: Firstly, respective stock powders are mixed at specified proportion followed by heating and melting, and the resulting melt is dripped into a large amount of water and quenched, the resulting solid is filtered and dried and then ground into a glass frit with a mean particle size of 0.5-10 μ m composed of (1) 70-50wt. % of PbO, (2) 5-10wt. % of SiO₂, (3) 10-20wt. % of B₂O₃, (4) 3-25wt. % of CuO, and (5) 3-15wt. % of CdO. Thence, (A) 100 pts.wt. of Cu powder with a particle size of 0.5-10 μ m, (B) an inorganic binder containing 1-5 pts.wt. of the glass frit and CuO powder \leq 0.1 μ m in particle size, and (C) a vehicle prepared by dissolving 1-7 pts.wt. of a methacrylic resin in e.g. dibutyl phthalate are mutually kneaded, thus obtaining the objective paste excellent in adhesiveness to substrates and also good in soldering wettability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-164870

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)6月10日

C 04 B 37/02
H 05 K 1/09

B 7202-4G
Z 8727-4E

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 銅導体ペースト

⑯ 特 願 平2-292670

⑰ 出 願 平2(1990)10月30日

⑱ 発 明 者 福 田 順 三 愛知県名古屋市長区鳴海町字伝治山3番地 鳴海製陶株式会社内

⑲ 発 明 者 中 田 好 和 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

⑳ 出 願 人 鳴海製陶株式会社 愛知県名古屋市長区鳴海町字伝治山3番地

㉑ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉒ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

銅導体ペースト

2. 特許請求の範囲

(1) 銅粉、無機バインダ、およびビヒクルからなる銅導体ペーストにおいて、前記無機バインダが重量百分率で表してPbO:70~50%、SiO₂:5~10%、B₂O₃:10~20%、CuO:3~25%、CdO:3~15%のガラスフリットを含有することを特徴とする銅導体ペースト。

(2) 銅粉、無機バインダ、およびビヒクルからなる銅導体ペーストにおいて、前記無機バインダが粒径0.1 μm以下の酸化銅粉を含有することを特徴とする銅導体ペースト。

(3) 粒径0.5~10 μmの銅粉100重量部、粒径0.5~10 μmの請求項1記載のガラスフリット1~5重量部、粒径0.1 μm以下の酸化銅粉0.1~2.0重量部、メタクリル樹脂1~7重量部からなることを特徴とする銅導体ペースト。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、セラミック等の絶縁性基板上に電極や配線パターンを形成する場合に用いられる銅導体ペーストに関する。

(従来の技術)

導体ペーストには、ガラス、セラミックス等の絶縁性基板上にスクリーン印刷法、直接描画法等で所定パターンとなるように塗布した後、焼成することにより導体膜厚を形成するものである。従来、かかる導体ペーストには、金、銀、銀/Pd、銅、ニッケルなどの粉末が導電粒子として用いられているが、近年銅導体ペーストを用いる傾向になりつつあることは周知の通りである。

すなわち、金導体ペーストは大気中でも焼成できるが高価であり、銀導体ペーストはエレクトロマイグレーション(以下単にマイグレーションという)が起こりやすく、銀/Pd導体ペーストも高価であり、ニッケル導体ペーストは導電抵抗が高いなどの欠点を有するが、銅導体ペーストは低コ

ストであるうえに導電抵抗も低く、かつ、耐湿性、耐半田性に優れ、マイグレーションが起きにくいので理想的な導体材料といえる。

かかる従来の銅導体ペーストは、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の銅粉を無機バインダーとともにビヒクル中に分散させてペースト化させている。

銅粉は導電粒子として焼成時に焼結して導電膜を形成する。

ビヒクルはペースト化用液体バインダーとしてスクリーン印刷等に必要のレオロジーを与える。

無機バインダーは焼成膜を基板に固着させる作用があり、ガラスフリット、金属酸化物等が用いられる。

このガラスフリットによる固着作用はガラスボンドと呼ばれ、焼成時にガラスフリットが溶融し、濡れ現象により銅粉間より基板へ流動することで銅焼成膜と基板とを固着させる。このため、焼成後には膜の上層部に銅成分が多く、下層部になる程ガラス成分が多くなっており、焼成膜と基板はガラスにより機械的な結合をしている。

ガラスボンドの欠点は、半田付後に高温放置(エージング)した場合、焼成膜と基板との接着強度が著しく低下することである。この原因としては、ガラスと銅との界面に半田に由来するSnが侵入して中間合金相(Cu_3Sn , Cu_5Sn)が多量に生成し、銅焼成膜をガラス層から剝離させるためである。

なお、ガラスフリットのなかでも、酸化銅含有ガラスフリットは半田濡れ性および基板との接着性が著しく優れた理想的なガラスフリットであるが酸化銅含有ガラスフリットは軟化点が高く通常の焼成温度では充分に溶融流動せず、十分な基板との接着強度が得られてはいない。

一方、ケミカルボンドの欠点としては、金属酸化物の反応に高温を要するため、(例えば、 CuO で 1026°C 、 CdO では $900\sim 1000^\circ\text{C}$)、十分な高温が確保されないと、結合反応に寄与しない未反応物が多く残りやすく、そのような未反応物は半田濡れ性を害する。

一方、前述のように表面酸化銅粉を用いた場合

ガラスフリットのガラス成分は、鉛ホウケイ酸系に各種金属を添加したものが用いられている。

(特開昭60-35405号、同60-70746号、同62-108749号、同62-263894号、同63-232201号、同63-301405号、特開平1-192780、同1-192781号、同1-196192号)。その他には、アルミニウムケイ酸系ガラス(特開平1-128488号)、ホウ酸系ガラス(特開昭61-107607号)等の例がある。

一方、金属酸化物による固着作用はケミカルボンドと呼ばれ、金属酸化物が基板と反応して複合酸化物を形成することで焼成膜と基板とを固着させる。金属酸化物の例としては酸化銅、酸化カドミウム、酸化亜鉛、酸化ビスマス等がある。

また近年、銅粉の表面を酸化させた表面酸化銅粉を適用し、有効にケミカルボンドを起こさせる例も報告されている。(特開昭60-35405号、特開平1-196192号)。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前述のガラスボンドおよびケミカルボンドには次のような問題点が見られる。

は比較的良好な接着強度が得られるものの、表面清浄な銅粉を用いた場合よりも半田濡れ性が劣るという欠点を有する。

本発明は前記問題点を解決するためになされたもので、基板との接着強度および半田濡れ性にすぐれた銅焼成膜を形成できる銅導体ペーストを提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは銅カドミウム鉛ホウケイ酸ガラスフリット、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の酸化銅粉を適用することで上述のような目的が効果的に達成できることを知り、本発明に到った。

すなわち、本発明は下記の銅導体ペーストである。

(1) 銅粉、無機バインダー、およびビヒクルからなる銅導体ペーストにおいて、前記無機バインダーが重量百分率で表して $\text{PbO}:70\sim 50\%$ 、 $\text{SiO}_2:5\sim 10\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3:10\sim 20\%$ 、 $\text{CuO}:3\sim 25\%$ 、 $\text{CdO}:3\sim 15\%$ のガラスフリットを含有することを特徴とする銅導体ペースト。

(2) 銅粉、無機バインダ、およびビヒクルからなる銅導体ペーストにおいて、前記無機バインダが粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の酸化銅粉を含有することを特徴とする銅導体ペースト。

(3) 粒径 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ の銅粉100重量部、粒径 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ の上記ガラスフリット1～5重量部、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の酸化銅粉 $0.1\sim 2.0$ 重量部、メタクリル樹脂1～7重量部からなることを特徴とする銅導体ペースト。

(作用)

本発明では酸化銅含有鉛ホウケイ酸ガラスフリットに酸化カドミウムを適量添加することにより軟化点を下げて通常の焼成温度もしくはそれ以下の焼成温度においても良好な半田濡れ性および基板との接着性を発現させたものである。

ガラスフリットの組成範囲として、酸化銅量は、3重量%未満だと半田の濡れ性が低い。一方、酸化銅量が25重量%を越えると得られるガラスの軟化点が上昇し、ガラスフリットが流動化せず接着強度が低下する。

な半田濡れ性および基板との接着性が得られるのである。酸化銅微粉の添加量としては銅粉100重量部に対して $0.1\sim 2.0$ 重量部が望ましい。 0.1 重量部未満だとエージング強度が低く、 2.0 重量部超だと半田濡れ性が悪い。

本発明に用いる銅粉の粒径は特に制限されないが、実際上の観点からは、 $0.5\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の粒子であればよい。スクリーン印刷性の面より球状に近い粒子が望ましい。

本発明に用いるビヒクルとしては熱分解飛散性に優れた各種メタクリル樹脂をテルピネオール、ジブチルカルビトール、ジブチルフタレート等に溶解したものが使用可能である。

なお、上記ビヒクル中への各原料粉末の分散には、3本ロールミル、ニーダー、ライカイ機等で混練する方法が挙げられる。

以下、本発明を具体的実施例により説明する。

実施例1

[ガラスフリットの作製]

第1表に示す各成分割合のガラスフリットA～H

また、酸化カドミウム量は3重量%未満だと、半田濡れ性が低く、またエージング後の接着強度の低下が著しい。しかし、酸化カドミウム量が15重量%を越えると得られるガラスフリットの軟化点が下がりすぎて、ガラスフリットが銅粉間よりすべて流動し、銅被膜を固着させることができない。

PbOは50%未満ではガラス軟化点が上昇しすぎ、また70%以上では軟化点が下がりすぎる。 B_2O_3 は20%以上でガラスの耐候性を劣化させ、10%未満ではガラス流動性が悪くなる。 SiO_2 は耐候性を向上させるが、10%以上ではガラスの溶解が悪くなり、5%未満ではその効果が少ない。なお、これらのフリットは Na_2O 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 CaO 等不純物として3%未満含有しても本発明の効果に影響は及ばさない。

さらに、酸化銅粉として未反応物が残らない反応活性な粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粉を使用することにより、従来の酸化銅粉に比べて少量の添加量で結合反応を起こさせることが可能となるので良好

を次の要領で作製した。

まず、所望の成分をボールミルにより所定割合に混合した後に、白金ルツボ中に投入し、均一な熔融物になるまで $800\sim 1000^\circ\text{C}$ に加熱する。その次に、その熔融物を多量の冷水中に滴下して急冷した。その後、水より濾過し、乾燥させ、ボールミル容器内でアルコールを媒体として、平均粒径 $2\sim 3\mu\text{m}$ 、最大粒径 $5\mu\text{m}$ 以下に粉碎した。粉碎後はアルコールより濾過し、乾燥させた。

一般に、酸化銅を溶解したガラスフリットは黄緑色であり、酸化銅不含ガラスフリットは白色であった。

[導体ペーストの調整]

第2表に示す組成割合で調製した各銅導体ペーストをアルミノカルシアホウケイ酸ガラス(Al_2O_3 - CaO - B_2O_3)とアルミナ(Al_2O_3)とから構成される低温焼成基板上にスクリーン印刷機で適当なパターンに印刷を行い、 120°C で10分間乾燥して溶剤を除去した後、ベルト炉により窒素雰囲気下にてピーク温度 750°C 、ピーク温度保持時間10分を含

む1サイクル70分のプロファイルで焼成を行い、
膜厚 $20\mu\text{m}$ の銅厚膜を得た。

このようにして得られた各焼成膜について、半
田濡れ性および接着強度による導体特性評価を行
った。評価要領は次の通りであった。

(半田濡れ性)

焼成品を、 $230 \pm 3^\circ\text{C}$ の温度に維持した63%Sn
-37%Pb半田槽に 3 ± 0.5 秒間浸漬し、 $10\text{mm} \times 10$
 mm の銅被膜上に被着した半田の被着率を目視で測
定した。

(接着強度)

2mm 角の銅被膜上に、 $230 \pm 3^\circ\text{C}$ の温度に維持
した63%Sn-37%Pb半田槽に 3 ± 0.5 秒間浸漬した
後、その上に 0.6mm φスズメッキ銅線を半田ゴテ
にて半田付けした。スズメッキ銅線を被膜端部よ
り 1mm の位置で90度曲げて基板と垂直とし、基板
を固定した状態で引張試験機により、 $10\text{cm}/\text{min}$ の
速度でスズメッキ銅線を垂直上方に引張り、スズ
メッキ銅線が基板からはがれた時の接着強度を測
定した。接着強度は半田付け直後の値(初期強度)

および 150°C で168時間エージングした後の強度
を測定した。

第 1 表

試作 ガラス フリット	ガラスフリット成分 (重量%)						
	CuO	CdO	PbO	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃
A	3.1	9.0	66.3	9.0	12.6	—	—
B	7.5	13.7	55.4	6.2	16.0	0.9	0.3
C	13.8	8.0	59.0	8.0	11.2	—	—
D	14.7	3.4	59.1	8.6	14.0	—	0.2
E	22.0	7.3	53.3	7.3	10.1	—	—
F	—	9.3	68.4	9.3	13.0	—	—
G	9.3	—	68.4	9.3	13.0	—	—
H	26.5	6.8	50.3	6.8	9.6	—	—
I	—	—	78.1	5.4	12.4	—	4.1
J	—	—	80.6	6.0	12.0	1.4	—
K	53.3	—	—	—	46.7	—	—
L	22.2	—	—	59.8	—	—	18.0

第 2 表

		実 施 例						比 較 例									
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組 成	銅粉 粒径 $0.5 \sim 4.0\mu\text{m}$ 平均粒径 $2.0\mu\text{m}$	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ガラス フリット	A	1.5				3.0										
		B		2.5													
		C			2.5												
		D				2.5											
		E					4.0								2.5		
		F						2.5									
		G							2.5								
		H								2.5							
		I									2.5						
		J										2.5					
		K											2.5				
		L												2.5			
	酸化銅粉																
	粒径 $0.05\mu\text{m}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.8	0.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		3.0	
	粒径 $0.5\mu\text{m}$																1.0
	メタクリル樹脂	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
導 体 特 性 評 価	接着強度	初 期 (kg/mm^2)	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.3	2.6	2.5	2.0	2.7	2.8	1.9	1.2	3.2	3.0
		エージング後 (kg/mm^2)	2.2	2.6	2.7	2.7	2.8	2.1	1.2	1.4	0.9	1.7	1.6	0.8	0.5	1.5	2.3
		判 定	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	○	○
	はんだ 濡れ性	測定値 (%)	100	100	100	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100	85	80
		判 定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	総 合 評 価		○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×

判定基準 — 接着強度 : エージング後の接着強度が $2.0\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上を○、それ未満を×
はんだ濡れ性: 90%以上を○、それ未満を×

第2表に示す結果からも本発明の効果は明らかであり、比較例1より10のように本発明の範囲外においては接着強度および半田濡れ性を共に満足するものはなかった。

(発明の効果)

以上、詳述したように本発明による銅導体ペーストは、基板との密着性に優れ、かつ、半田濡れ性も良好である理想的な導体被膜を形成できるため、印刷回路基板作製に大いに役立つものである。

3

出願人 鳴海製陶株式会社 (外1名)

代理人 弁理士 広瀬章一 (外1名)